

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130377

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C08G 63/12

(21)Application number : 08-305992

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1996

(72)Inventor : SAITO HIDEKAZU
ONISHI TAKASHI

(54) POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new polymer excellent in hydrolytic resistance, having no crystallization tendency, improved in handleability, containing a specific repeating unit comprising 3-methylpentanedicarboxylic acid or its alkyl ester as a dicarboxylic acid component.

SOLUTION: This polyester comprises $\geq 20\text{mol}\%$, preferably $\geq 60\text{mol}\%$ of a repeating unit of the formula $-\text{CO}-\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ (R is a 3-20C branched alkylene or a cycloalkylene which may contain a branched chain) and has 300-30,000, preferably 700-20,000 number-average molecular weight. The objective polymer is obtained by subjecting a dicarboxylic acid component essentially comprising 3-methylpentanedicarboxylic acid or its alkyl ester and a diol component such as propylene glycol or cyclohexanedimethanol to polycondensation by a known method. 3-Methylpentanedicarboxylic acid is obtained, for example, by oxidizing 3-methyl-1,5-pentanediol with oxygen.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following formula (1)

$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-$ (1)

the repeat unit shown by (R shows among a formula at least one sort of radicals chosen from the group which consists of a cyclo alkylene group which may have the alkylene group of carbon numbers 3-20 and branching which have branching) — more than 20 mol % — the polyester which contains and is characterized by number average molecular weight being 300-30000.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to new polyester and the polyester suitable for applications, such as a coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In fields, such as a coating, adhesives, and polyurethane, the polyester whose molecule end is a hydroxyl group is used from before. As this polyester, the polyester obtained from polyhydric alcohol, polybasic acid, its anhydride, or its ester derivatives, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, trimethylol propane, and a glycerol, is known. The polyester of the hydroxyl-group end which uses together aromatic series dicarboxylic acid, such as phthalic anhydride, isophthalic acid, and a terephthalic acid, with aliphatic series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, as polybasic acid, is made to carry out an esterification reaction to the polyhydric alcohol more than divalent or trivalent, and is obtained also in these polyester is widely used in fields, such as a coating and adhesives.

[0003] Moreover, by making it react with the isocyanate compound of two or more functionality, the polyester of the hydroxyl-group end which is made to carry out the esterification reaction of the polyhydric alcohol more than aliphatic series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, divalent, or trivalent, and is obtained can be made into polyurethane, and is used for large applications, such as an elastomer, a coating, adhesives, a coating agent, and form. Furthermore, it can consider as the polyester polyamide which is excellent in thermal resistance by making the polyester whose molecule end is a carboxyl group react with the isocyanate compound of two or more functionality.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally the conventional polyester which has a hydroxyl group or a carboxyl group at the molecule end has bad hydrolysis-proof nature. For this reason, the product obtained from the polyester of these former has comparatively the problem of that front face being tinctured with adhesiveness, or being easy to produce a crack for a short period of time.

[0005] In order to raise the hydrolysis-proof nature of polyester, generally it is effective to make ester group concentration of this polyester small. Although it is desirable to form polyester from dicarboxylic acid with many diols with many carbon numbers and carbon numbers in order to make ester group concentration in polyester small, a crystallization inclination is high, and generally serves as a hyperviscous liquid or a solid-state, and the polyester obtained has the problem of being inferior to workability. Moreover, although the improvement in hydrolysis-proof nature is accepted, if a crystallization inclination becomes large, for example, a coating, adhesives, polyurethane, the polyamide elastomer, the polyester elastomer, etc. obtained from the polyester formed from dicarboxylic acid with many diols with many carbon numbers and carbon numbers are left under a low-temperature ambient atmosphere like -20 degrees C, the low-temperature property represented by flexibility, flexibility (flexibility), the low-temperature

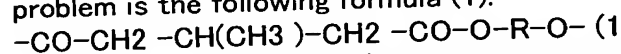
adhesive property, etc. will fall remarkably.

[0006] As a result of repeating research that the polyester which is industrially excellent in hydrolysis-proof nature using an available raw material, and does not have a crystallization inclination should be offered, this invention persons find out the polyester containing 2-methyl-1, 8-octanediol and/or 1, and 9-nonane diol, and have already done patent application (refer to JP,63-182330,A). However, even if it is in this polyester, some crystallization inclination may be accepted in the temperature of the range usually used. Moreover, it is desirable practically to raise own hydrolysis-proof nature of polyester further.

[0007] It is polyester which carries out a deer, and this invention excels [polyester] in hydrolysis-proof nature, and does not have a crystallization inclination, and when you use it for applications, such as a coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, let it be a technical problem to offer the new polyester which gives the product which has the outstanding hydrolysis-proof nature.

[0008]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned technical problem is the following formula (1).



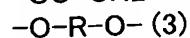
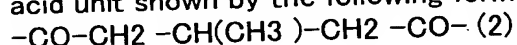
the repeat unit shown by (R shows among a formula at least one sort of radicals chosen from the group which consists of a cyclo alkylene group which may have the alkylene group of carbon numbers 3-20 and branching which have branching) — more than 20 mol % — it contains and is solved by offering the polyester characterized by number average molecular weight being 300-30000.

[0009]

[Embodiment of the Invention] the repeat unit the polyester of this invention is indicated to be by the formula (1) — more than 20 mol % — to contain is required. If there are few contents of the repeat unit shown by the formula in polyester (1) than 20-mol %, while the crystallization inclination of the polyester obtained becomes strong, physical properties, such as hydrolysis-proof nature, will fall. As for the content of the repeat unit shown by the formula in polyester (1), it is desirable that it is more than 40 mol %, and it is more desirable that it is more than 60 mol %.

[0010] Here, in the above-mentioned formula (1), a propylene radical, 2-methyl tetramethylen radical, 2-isopropyl tetramethylen radical, 2-methyl pentamethylene radical, 2-methyl octamethylene radical, 2, 7-dimethyl octamethylene radical, 2-methyl nonamethylene radical, etc. are mentioned, for example as an alkylene group of carbon numbers 3-20 which has branching which R expresses. As for branching in these alkylene groups, it is desirable that carbon numbers are 1-4. Moreover, as a cyclo alkylene group which may have branching which R expresses, 1 and 4-cyclo hexylene radical etc. is mentioned, for example.

[0011] The repeat unit shown by the formula (1) consists of diol units shown by the dicarboxylic acid unit shown by the following formula (2), and the formula (3).



(The inside of a formula and R are as said definition)

Here, the dicarboxylic acid unit expressed with a formula (2) is guided from the alkyl ester of 3-methyl pentane diacid or 3-methyl pentane diacid. 3-methyl pentane diacid can be industrially manufactured by being mass-produced and, for example, oxygen-acid-izing the easy 3-methyl-1,5-pentanediol of acquisition, a beta-methyl-delta-valerolactone, or 2-hydroxy-4-methyl tetrahydropyran. Moreover, the alkyl ester of 3-methyl pentane diacid can be obtained by esterifying for example, 3-methyl pentane diacid. Thus, any compound can be manufactured cheaply industrially.

[0012] The polyester offered by this invention can contain other polycarboxylic acid units in addition to the dicarboxylic acid unit expressed with a formula (2). Although the unit of low-molecular dicarboxylic acid is suitably used as other starting polycarboxylic acid units, for example, the unit of aromatic series dicarboxylic acid, such as a unit; phthalic acid of alicyclic dicarboxylic acid, such as unit; cyclohexane dicarboxylic acid of aliphatic series dicarboxylic acid,

such as a succinic acid, a methyl succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, and naphthalene dicarboxylic acid, etc. is mentioned, the unit of aliphatic series dicarboxylic acid is desirable especially. These polycarboxylic acid units are drawn from corresponding polycarboxylic acid or its ester derivative.

[0013] These polycarboxylic acid may be used independently, and may mix and use two or more sorts. Moreover, the unit of the polycarboxylic acid of three or more functionality may be made to contain. As for the content of other polycarboxylic acid units other than the dicarboxylic acid unit expressed with these formulas (2), it is desirable to consider as less than [20 mol %] to the whole quantity of the polycarboxylic acid unit which constitutes polyester.

[0014] moreover, as a diol unit expressed with a formula (3) For example, propylene glycol, 2-methyl-1,3-propanediol, 1, 3-butylene glycol, 2-methyl-1,4-butanediol, 2-isopropyl-1,4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, The 2-methyl -1, 8-octanediol, 2, the 7-dimethyl -1, 8-octanediol, The 2-methyl -1, 9-nonane diol, 2, the 8-dimethyl -1, 9-nonane diol, The unit of aliphatic series diols, such as 2 and 2-diethyl-1,3-propanediol and 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol; 1, 4-cyclohexane diol, The unit of alicyclic diols, such as cyclohexane dimethanol, 3 (or 4), and 8(or 9)-hydroxytricyclo (02 5. 2.1. 6) Deccan, is mentioned. Such diols are suitably chosen according to the application of the polyester obtained, and are used. Moreover, such diols may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0015] In addition, as long as the polyester of this invention is within the limits which does not spoil the main point of invention, it may contain the unit of ring content diols, such as 1, 4-screw (beta-hydroxy ethoxy) benzene, and screw (beta-hydroxy ethoxy) terephthalate. Moreover, the unit of the polyols, trimethylol propane, trimethylolethane, a glycerol, 1 and 2, 6-hexane triol, 1 and 2, 4-butane triol, etc., of three or more functionality may be contained.

[0016] The polyester of this invention needs to have the number average molecular weight of 300-30000. The low-temperature property and flexibility of polyurethane or a polyester polyamide which will be acquired from polyester if the number average molecular weight of polyester is smaller than 300 become poor, and on the other hand, if the number average molecular weight of polyester is larger than 30000, kinetic property acquired from polyester, such as polyurethane, reinforcement of a polyester polyamide, and flexibility, will serve as a defect. As for the number average molecular weight of polyester, it is desirable that it is within the limits of 700-20000.

[0017] The polyester of this invention needs to have the hydroxyl group at the molecule end, when used for applications, such as manufacture of polyurethane. Moreover, when used for applications, such as manufacture of a polyamide elastomer, it is required for a molecule end to have the carboxyl group. The end structure of polyester can be suitably adjusted by changing the preparation mole ratio of the polyol component used as a raw material, and a polycarboxylic acid component.

[0018] In addition, although the numbers which become the optimal by the application differ, if the number of the hydroxyl group which exists in polyester, or carboxyl groups generally has a hydroxyl group or a carboxyl group within the limits of 2-3 pieces also in two or more per molecule, polyester's is usable for most many applications, and has versatility.

[0019] There is no limit especially in the manufacture approach of the polyester of this invention, and the well-known polyester polycondensation approach can be applied. For example, 3-methyl pentane diacid or its ester derivative, and a diol component can be taught at a predetermined rate, and the polyester of the molecular weight considered as a request can be manufactured by performing esterification or an ester exchange reaction and carrying out the polycondensation reaction of the resultant acquired further under an elevated temperature and a vacuum under existence of a polycondensation catalyst. In addition, a thing wide range as a polycondensation catalyst used at the time of polyester manufacture can be used. As this polycondensation catalyst, combination with acetate, such as tin compound; magnesium, such as titanium compound; di-n-butyl tin oxide, such as tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetra-n-propoxytitanium, tetraisopropoxy titanium, and tetrabutoxytitanium, di-n-butyl SUZUJI laurate, and dibutyltin diacetate, calcium, and zinc, antimony oxide, or the above-mentioned titanium

compound etc. is mentioned, for example. As for these polycondensation catalysts, it is desirable to use in the range which is set to 5–500 ppm to all the polyester to generate.

[0020] While the polyester obtained by this invention is excellent in hydrolysis-proof nature, when it does not have a crystallization inclination but it is used as manufacture raw materials, such as a coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, it gives the product which has the outstanding hydrolysis-proof nature etc. Moreover, the polyester obtained by this invention is a new high performance material applicable also to other various applications.

[0021]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to this example. In addition, in the following examples and examples of a comparison, measurement of the number average molecular weight of polyester and evaluation of hydrolysis-proof nature were performed by the following approach.

O Based on the hydroxyl value and the acid number of measurement polyester of number average molecular weight, it asked by count.

O JIS after evaluation polyester 0.5g of hydrolysis-proof nature is immersed for seven days into 10ml of 100-degree C hot water. The acid number of water and polyester was measured according to K1577, and it considered as the index of hydrolysis-proof nature by making into an acid value what totaled both. Hydrolysis-proof nature is excellent, so that an acid value is small.

[0022] 452g [of example 13-methyl pentane diacid] and 3-methyl-1,5-pentanediol 560g was taught to the reactor, and the esterification reaction was performed, distilling off the water heated and generated at 200 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind under ordinary pressure out of the system of reaction. When the distillate of the generated water decreased, tetra-isopropyl titanate 15mg was added, and the reaction was continued, decompressing to 200 – 100mmHg with a vacuum pump. When the acid number became 1.0 KOHmg/g, the degree of vacuum was further raised gradually with the vacuum pump, and the reaction was completed. Consequently, the polyester (this is called Polyester A for short below) of hydroxyl value 56.1 KOHmg/g, acid-number 0.20 KOHmg/g, and number average molecular weight 2000 was obtained. The hydrolysis-proof nature of Polyester A was measured according to the above-mentioned approach. A result is shown in Table 1.

[0023] The diol component and dicarboxylic acid component which are shown in one to example 2 and example of comparison 3 table 1 were used by the same mole ratio as an example 1, the same actuation as an example 1 performed the esterification reaction and the polycondensation reaction, and polyester (the polyester hereafter obtained in Polyester B, and the examples 1–3 of a comparison in the polyester obtained in the example 2 is called polyester C–E for short, respectively) was obtained. The physical properties of polyester B–E are shown in Table 1. Among polyester A–E, polyester A–D was the liquid of hypoviscosity at 20 degrees C, and Polyester E was a solid-state-like at 20 degrees C. The hydrolysis-proof nature of polyester B–E was measured according to the above-mentioned approach. A result is shown in Table 1.

[0024] reference — an example — an example — one — two — and — a comparison — an example — one — three — obtaining — having had — polyester — A–E — every — 100 — g (0.05 mols) — 1,4-butanediol — nine — g (0.10 mols) — four — four — ' — diphenylmethane diisocyanate — 37.5 — g (0.15 mols) — and — dimethylformamide — 340 — g — mixing — 80 — degree C — eight — an hour — reacting — making — the DMF solution (about 30 % of the weight of nonvolatile matters) of polyurethane — having obtained . The DMF solution of the obtained polyurethane was cast on the glass plate, it dried and the dry type film with a thickness of 100 micrometers was produced. The obtained film was left for seven days in 100-degree C hot water, the breaking strength of the film in that order was measured, and it asked for the retention (%) of breaking strength according to the following formula, and considered as the index of the hydrolysis-proof nature of polyurethane. In addition, the test piece of the shape of a dumbbell created from this film was used for the breaking strength of a film, and it measured it in a part for speed-of-testing/of 50cm using the Instron universal testing machine (product made from Instron).

The retention (%) = (it is breaking strength after seven-day neglect in hot water) / (it is breaking

strength before seven-day neglect in hot water) x100 result of breaking strength is collectively shown in Table 1. (The retention of the above-mentioned breaking strength was indicated as hydrolysis-proof nature of polyurethane.)

[0025]

[Table 1]

表 1

	ポリエ ステル	ジカルボン酸成分 (モル%)		ジオール成分 (モル%)		水酸基価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	数平均 分子量	耐加水分解性 (数値: KOHmg/g)	ポリウレタンの 耐加水分解性
		MGA	A D	MPD	B D					
実施例 1	A	100	0	100	0	56.1	0.20	2000	1.57	78
実施例 2	B	60	40	50	50	56.2	0.21	2000	2.10	73
比較例 1	C	100	0	0	100	56.1	0.08	2000	3.07	70
比較例 2	D	0	100	100	0	55.8	0.13	2000	2.83	64
比較例 3	E	0	100	0	100	56.1	0.25	2000	13.35	20

[0026] In addition, in Table 1, the following cable address showed the dicarboxylic acid component and the diol component, respectively.

MGA: 3-methyl pentane diacid A D: Adipic-acid MPD: 3-methyl-1,5-pentanediol B D: It turns out that hydrolysis-proof nature of polyester A and B which contains the repeat unit expressed with a formula (1) from the result of the 1,4-butanediol table 1 is improving as compared with polyester C-E which does not include the repeat unit expressed with a formula (1). Moreover, the polyurethane obtained from Polyester A and B is excellent in hydrolysis-proof nature.

[0027]

[Effect of the Invention] According to this invention, it excels in hydrolysis-proof nature, and does not have a crystallization inclination, but the new polyester which gives the product which has the hydrolysis-proof nature which was polyester excellent in handling nature, and was excellent when it was used for applications, such as a coating, adhesives, polyurethane and a polyamide elastomer, and a polyester elastomer, is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-130377

(43) 公開日 平成10年(1998)5月19日

(51) Int. Cl.⁶
C08G 63/12

識別記号

FI
C08G 63/12

審査請求 未請求 請求項の数 1

FD

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-305992

(22) 出願日 平成8年(1996)10月31日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 齋藤 秀和

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 大西 孝志

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル

(57) 【要約】

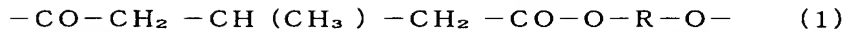
* * 【解決手段】 下記の式 (1)



(式中、Rは分岐を有する炭素数3～20のアルキレン基および分岐を有していてもよいシクロアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す)で示される繰り返し単位を20モル%以上含有し、数平均分子量が300～30000であることを特徴とするポリエステル。

【効果】 耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有さず、取扱い性に優れており、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた耐加水分解性を有する製品を与える。

【特許請求の範囲】



(式中、Rは分岐を有する炭素数3～20のアルキレン基および分岐を有していてもよいシクロアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す)で示される繰り返し単位を20モル%以上含有し、数平均分子量が300～30000であることを特徴とするポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリエステル、より詳しくは、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に適したポリエステルに関する。

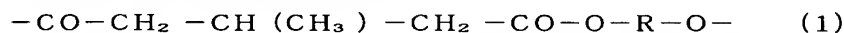
【0002】

【従来の技術】従来より塗料、接着剤、ポリウレタン等の分野において分子末端が水酸基であるポリエステルが使用されている。かかるポリエステルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールと多塩基酸またはその無水物あるいはそのエステル誘導体から得られるポリエステルが知られている。これらのポリエステルの中でも、多塩基酸として無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸をアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と併用し、2価あるいは3価以上の多価アルコールとエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリエステルは塗料や接着剤等の分野で広く用いられている。

【0003】また、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と2価あるいは3価以上の多価アルコールとをエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリエステルは、2官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることによりポリウレタンとすることができ、エラストマー、塗料、接着剤、コーティング剤、フォーム等の広い用途に用いられる。さらに、分子末端がカルボキシル基であるポリエステルも2官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることにより、耐熱性に優れるポリエステルポリアミドとすることができる。

【0004】

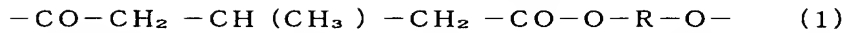
【発明が解決しようとする課題】分子末端に水酸基ある※



(式中、Rは分岐を有する炭素数3～20のアルキレン基および分岐を有していてもよいシクロアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す)で示される繰り返し単位を20モル%以上含有し、数平均分子量が300～30000であることを特徴とするポリエステルを提供することによって解決される。

【0009】

* * 【請求項1】 下記の式(1)



※いはカルボキシル基を有する従来のポリエステルは、一般に耐加水分解性が悪い。このため、これら従来のポリエステルから得られる製品は、比較的短期間にその表面が粘着性を帯びたり、または亀裂を生じたりしやすいという問題がある。

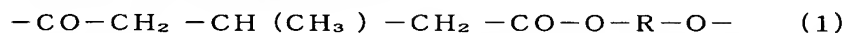
【0005】ポリエステルの耐加水分解性を向上させるためには、該ポリエステルのエステル基濃度を小さくすることが一般に効果的である。ポリエステル中のエステル基濃度を小さくするためには炭素数の多いジオールと炭素数の多いジカルボン酸からポリエステルを形成することが好ましいが、得られるポリエステルは結晶化傾向が高く、一般に高粘度の液体または固体となり、作業性に劣るという問題がある。また、炭素数の多いジオールと炭素数の多いジカルボン酸から形成されるポリエステルから得られる塗料、接着剤、ポリウレタン、およびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等は耐加水分解性の向上は認められるが、結晶化傾向が大きくなり、例えば-20℃のような低温雰囲気下に放置すると耐屈曲性、柔軟性(可撓性)、低温接着性等に代表される低温特性が著しく低下する。

【0006】本発明者らは、工業的に入手可能な原料を用いて耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルを提供すべく研究を重ねた結果、2-メチル-1,8-オクタンジオールおよび/または1,9-ノナンジオールを含有するポリエステルを見出し、すでに特許出願している(特開昭63-182330号公報参照)。しかしながら、このポリエステルにあっても、通常使用される範囲の温度において若干の結晶化傾向が認められることがある。また、ポリエステル自身の耐加水分解性をさらに向上させることが実用上望ましい。

【0007】しかして本発明は、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた耐加水分解性を有する製品を与える新規なポリエステルを提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は、下記の式(1)

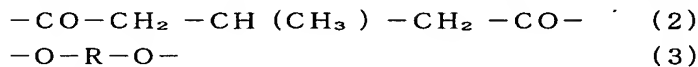


【発明の実施の形態】本発明のポリエステルは、式

(1)で示される繰り返し単位を20モル%以上含有していることが必要である。ポリエステル中の式(1)で示される繰り返し単位の含有量が20モル%より少ないと、得られるポリエステルの結晶化傾向が強くなるとともに耐加水分解性等の物性が低下する。ポリエステル中の式(1)で示される繰り返し単位の含有量は40モル

%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましい。

【0010】ここで、上記の式(1)において、Rが表す分岐を有する炭素数3~20のアルキレン基としては、例えば、プロピレン基、2-メチルテトラメチレン基、2-イソプロピルテトラメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、2-メチルオクタメチレン基、2, 7-ジメチルオクタメチレン基、2-メチルノナメチレン*



(式中、Rは前記定義のとおりである)

ここで、式(2)で表されるジカルボン酸単位は3-メチルペンタン二酸または3-メチルペンタン二酸のアルキルエステルから誘導される。3-メチルペンタン二酸は、例えば、大量生産されており入手の容易な3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、β-メチルーδ-バレロラクトンまたは2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン等を酸素酸化することにより工業的に製造することができる。また、3-メチルペンタン二酸のアルキルエステルは、例えば、3-メチルペンタン二酸をエ

20

【0012】本発明により提供されるポリエステルは、式(2)で表されるジカルボン酸単位以外に他のポリカルボン酸単位を含有することができる。かかる他のポリカルボン酸単位としては低分子ジカルボン酸の単位が好適に用いられ、例えば、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸の単位；

30

【0013】これらのポリカルボン酸は単独で使用してもよいし、また2種以上を混合して使用してもよい。また、3官能性以上のポリカルボン酸の単位を含有させてもよい。これら式(2)で表されるジカルボン酸単位以外

40

【0014】また、式(3)で表されるジオール単位としては、例えば、プロピレングリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブチレングリコール、2-メチルー1, 4-ブタンジオール、2-イソプロピルー1, 4-ブタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2-メチルー1, 8-オクタンジ

50

*基などが挙げられる。これらのアルキレン基における分岐は炭素数が1~4であることが好ましい。また、Rが表す分岐を有していてもよいシクロアルキレン基としては、例えば、1, 4-シクロヘキシレン基などが挙げられる。

【0011】式(1)で示される繰返し単位は、下記の式(2)で示されるジカルボン酸単位と式(3)で示されるジオール単位から構成される。

(3)

ル、2-メチルー1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチルー1, 9-ノナンジオール、2, 2-ジエチルー1, 3-プロパンジオール、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオールの単位；1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、3 (または4), 8 (または9)-ジヒドロキシトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカン等の脂環式ジオールの単位が挙げられる。これらのジオールは、得られるポリエステル用途に応じて適宜選択されて用

【0015】なお、本発明のポリエステルは、発明の主旨を損なわない範囲内であれば、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス(β-ヒドロキシエトキシ)テレフタレート等の芳香環含有ジオールの単位を含有していてもよい。また、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオールなどの3官能性以上のポリオールの単位を含有していてもかまわない。

【0016】本発明のポリエステルは300~30000の数平均分子量を有することが必要である。ポリエステルの数平均分子量が300よりも小さいと、ポリエステルから得られるポリウレタンやポリエステルポリアミドの低温特性や柔軟性が不良となり、一方、ポリエステルの数平均分子量が30000よりも大きいとポリエステルから得られるポリウレタンやポリエステルポリアミドの強度や柔軟性等の力学的特性が不良となる。ポリエステルの数平均分子量は700~20000の範囲内にあることが好ましい。

【0017】本発明のポリエステルは、例えば、ポリウレタンの製造等の用途に使用される場合には、分子末端に水酸基を有していることが必要である。また、ポリアミドエラストマーの製造等の用途に使用される場合には、分子末端にカルボキシル基を有していることが必要である。ポリエステルの末端構造は、原料となるポリオール成分とポリカルボン酸成分の仕込みモル比を変化させることにより適宜調整することが可能である。

【0018】なお、ポリエステル中に存在する水酸基あるいはカルボキシル基の数は用途により最適となる数が

異なるが、水酸基あるいはカルボキシル基が一般に1分子あたり2個以上、中でも2～3個の範囲内にあれば、ポリエステルは最も多くの用途に使用可能であり、汎用性を有する。

【0019】本発明のポリエステルの製造方法には特に制限がなく、公知のポリエステル重縮合方法が適用できる。例えば、3-メチルペンタン二酸またはそのエステル誘導体とジオール成分とを所定の割合で仕込み、エステル化またはエステル交換反応を行い、得られる反応生成物を重縮合触媒の存在下に高温、真空中でさらに重縮合反応させることにより所望とする分子量のポリエステルを製造することができる。なお、ポリエステル製造時に使用される重縮合触媒としては広範囲のものをを用いることができる。かかる重縮合触媒としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物；ジ-n-ブチルスズオキサイド、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどが挙げられる。これらの重縮合触媒は生成する全ポリエステルに対し5～500ppmとなるような範囲で用いることが好ましい。

【0020】本発明により得られるポリエステルは、耐加水分解性に優れると共に、結晶化傾向を有しておらず、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の製造原料として使用した場合、優れた耐加水分解性等を有する製品を与える。また、本発明によって得られるポリエステルは、その他の種々の用途にも適用できる新規な高性能素材である。

【0021】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例と比較例においてポリエステルの数平均分子量の測定および耐加水分解性の評価は下記の方法により行った。

◎数平均分子量の測定

ポリエステルの水酸基価及び酸価に基づいて計算により求めた。

◎耐加水分解性の評価

ポリエステル0.5gを100℃の熱水10ml中に7日間浸漬した後、JIS K1577に準じて水およびポリエステルの酸価を測定し、両者を合計したものを酸性値として耐加水分解性の指標とした。酸性値が小さいほど耐加水分解性が優れている。

【0022】実施例1

3-メチルペンタン二酸452gおよび3-メチル-

1, 5-ペンタンジオール560gを反応器に仕込み、常圧下に窒素雰囲気中で200℃に加熱し、生成する水を反応系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソプロピルチタネート15mgを添加し、真空ポンプで200～100mmHgに減圧しながら反応を続けた。酸価が1.0KOHmg/gになった時点でさらに真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その結果、水酸基価56.1KOHmg/g、酸価0.20KOHmg/gおよび数平均分子量2000のポリエステル（以下これをポリエステルAと略称する）を得た。ポリエステルの耐加水分解性を上記の方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0023】実施例2および比較例1～3

表1に示すジオール成分およびジカルボン酸成分を実施例1と同じモル比で使用し、実施例1と同様の操作によりエステル化反応および重縮合反応を行って、ポリエステル（以下、実施例2で得られたポリエステルの耐加水分解性を表1に示す。ポリエステルA～Eの内、ポリエステルA～Dは20℃で低粘度の液体であり、ポリエステルEは20℃では固体状であった。ポリエステルの耐加水分解性を上記の方法に従って測定した。結果を表1に示す。

【0024】参考例

実施例1、2および比較例1～3で得られたポリエステルA～E各100g（0.05モル）、1, 4-ブタンジオール9g（0.10モル）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート37.5g（0.15モル）およびジメチルホルムアミド340gを混合し、80℃で8時間反応させ、ポリウレタンのDMF溶液（不揮発分約30重量%）を得た。得られたポリウレタンのDMF溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ100μmの乾式フィルムを作製した。得られたフィルムを100℃の熱水中に7日間放置してその前後でのフィルムの破断強度を測定し、下記の式に従って破断強度の保持率（%）を求め、ポリウレタンの耐加水分解性の指標とした。なお、フィルムの破断強度は、該フィルムより作成したダンベル状の試験片を使用して、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用いて引張速度50cm/分にて測定した。

破断強度の保持率（%）＝（熱水中に7日放置後の破断強度）／（熱水中に7日放置前の破断強度）×100
結果を表1に併せて示す。（ポリウレタンの耐加水分解性として上記破断強度の保持率を記載した。）

【0025】

【表1】

表1

	ポリエ ステル	ジカルボン酸成分(モル%)		ジオール成分(モル%)		水酸基価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	数平均 分子量	耐加水分解性 (酸性:KOHmg/g)	ポリウレタンの 耐加水分解性
		MGA	AD	MPD	BD					
実施例1	A	100	0	100	0	56.1	0.20	2000	1.57	78
実施例2	B	60	40	50	50	56.2	0.21	2000	2.10	73
比較例1	C	100	0	0	100	56.1	0.08	2000	3.07	70
比較例2	D	0	100	100	0	55.8	0.13	2000	2.83	64
比較例3	E	0	100	0	100	56.1	0.25	2000	13.35	20

【0026】なお、表1においてジカルボン酸成分およびジオール成分はそれぞれ次の略号により示した。

MGA：3-メチルペンタン二酸

AD：アジピン酸

MPD：3-メチルー1,5-ペンタンジオール

BD：1,4-ブタンジオール

表1の結果から、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリエステルAおよびBは、式(1)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルC～Eと比較して耐加水分解性が向上していることが分かる。また、ポリ

エステルAおよびBから得られるポリウレタンは耐加水分解性に優れている。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有さず、取扱い性に優れたポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた耐加水分解性を有する製品を与える新規なポリエステルが提供される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成14年12月18日(2002.12.18)

【公開番号】特開平10-130377
 【公開日】平成10年5月19日(1998.5.19)
 【年通号数】公開特許公報10-1304
 【出願番号】特願平8-305992
 【国際特許分類第7版】
 C08G 63/12
 【F1】
 C08G 63/12

【手続補正書】

【提出日】平成14年9月26日(2002.9.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、式(3)で表されるジオール単位としては、例えば、プロピレングリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチルー1, 4-ブタンジオール、2-イソプロピルー1, 4-ブタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2-メチルー1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチルー1, 8-オクタンジオール、2-メチルー1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチルー1, 9-ノナンジオール、2, 2-ジエチルー1, 3-プロパンジオール、2-ブチルー2-エチルー1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオールの単位; 1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、3(または4), 8(または9)-ジヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン等の脂環式ジオールの単位が挙げられる。これらのジオールは、得られるポリエステル用途に応じて適宜選択されて用いられる。また、これらのジオールは単独で使用してもよい

表1

	ポリエ ステル	ジオール成分(モル%)		ジオール成分(モル%)		水酸基価 (KOHg/g)	酸 価 (KOHg/g)	数平均 分子量	耐加水分解性 (酸性:KOHg/g)	ポリウレタンの 破断強度保持率 (%)
		MGA	A D	MPD	B D					
実施例1	A	100	0	100	0	56.1	0.20	2000	1.57	78
実施例2	B	60	40	50	50	56.2	0.21	2000	2.10	73
比較例1	C	100	0	0	100	56.1	0.08	2000	3.07	70
比較例2	D	0	100	100	0	55.8	0.13	2000	2.83	64
比較例3	E	0	100	0	100	56.1	0.25	2000	13.35	20

し、2種以上を混合して使用してもよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】なお、本発明のポリエステルは、発明の主旨を損なわない範囲内であれば、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香環含有ジオールの単位を含有していてもよい。また、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオールなどの3官能性以上のポリオールの単位を含有していてもかまわない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【表1】